

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-353543

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-161308 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1999 (72)Inventor : ITO SHUJI
YAMAMOTO TORU
KANBARA TERUHISA
MATSUDA HIROMU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high capacity nonaqueous electrolyte secondary battery superior in a charge/discharge characteristic.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is equipped with chargeable and dischargeable positive and negative electrodes and a nonaqueous electrolyte. The nonaqueous electrolyte contains a halogen containing organomagnesium represented by a formula I: RMgX (wherein R is an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group and X is a fluorine atom, chlorine atom, bromine atom or an iodine atom) or a formula II: RMgY (wherein R is an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group and Y is $\text{ClO}_4\text{BF}_4\text{PF}_6$ or CF_3SO_3^-).

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a nonaqueous electrolyte secondary battery possessing a chargeable and dischargeable anode, a nonaqueous electrolyte and a chargeable and dischargeable negative electrode. At least one sort of solvents chosen from a group which said nonaqueous electrolyte becomes from ester solvent, an amine system solvent, a nitrile system solvent, an amide system solvent, a sulfur-system solvent and a chain ether system solvent.

formula (1):RMgX (1)

(-- a nonaqueous electrolyte secondary battery with which R contains among a formula an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group and containing halogen organicity magnesium by which X is expressed with fluorine atom chlorine atom bromine atom or iodine-atoms).

[Claim 2]The nonaqueous electrolyte secondary battery according to claim 1 with which said nonaqueous electrolyte contains a cyclic ether system solvent further.

[Claim 3]It is a nonaqueous electrolyte secondary battery possessing a chargeable and dischargeable anode nonaqueous electrolyte and a chargeable and dischargeable negative electrode and said nonaqueous electrolyte is formula (2):RMgY (2).

(-- a nonaqueous electrolyte secondary battery with which R contains among a formula an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group and containing halogen organicity magnesium by which Y is expressed with ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- or CF_3SO_3^-).

[Claim 4]The nonaqueous electrolyte secondary battery according to any one of claims 1 to 3 whose carbon numbers of the aliphatic hydrocarbon group R are 1-4.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The energy density of this invention is high and it relates to the nonaqueous electrolyte secondary battery which is excellent in a cycle characteristic.

[0002]

[Description of the Prior Art]With development of a portable device in recent years and cordless apparatus in order to realize a prolonged drive the cell which has high energy density is required. The nickel hydrogen storage battery which used the Li ion secondary battery and the hydrogen storing metal alloy for the negative electrode attracts attention to this demand. Although what used the metal Li for the negative electrode to the further high-capacity-izing also in these is promising the fuel cell subsystem which exceeds it can consider the rechargeable battery system which used multivalent cations such as Mg and aluminum. For example in the fuel cell subsystem which used Mg for the negative electrode since two electrons move at the reaction of 1 mol of Mg of a negative electrode the cell of high volume energy density which

exceeds the metal Li theoretically is expectable. This Mg is abundant also in resources cheap and also in an environmental aspect since it is not harmful it is a negative pole material with dramatically big expectation. [0003] However when the electrolysis solution of these magnesium rechargeable battery was used as a solution since hydrogen overpotential was low the electrolysis of water happened at the time of charge and there was a problem that a dissolution deposit of magnesium was difficult. On the other hand when a nonaqueous solvent is used for an electrolysis solution the working voltage range of an electrolysis solution spreads a dissolution deposit of magnesium becomes easy (for example JP62-211861A.) JP1-95469A and JP4-28172A each gazette and Journal of Applied Electrochemistry Vol. 27 221-225 (1997) etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The cause which bars a dissolution deposit of the magnesium mentioned above can consider that many solvents exist in the surroundings of the magnesium ion which is a multivalent cation as a counter ion. Therefore the actual condition is that the decomposition reaction of an electrolysis solution also occurs at the time of a dissolution deposit and a dissolution deposit of magnesium for energization quantity of electricity does not take place. Only when a dissolution deposit of magnesium is tried using the tetrahydrofuran solution which dissolved this point and ethyl bromide magnesium The report that the charge and discharge in a well head are possible is carried out (for example Journal of Applied Electrochemistry Vol. 27 and 221-225 (1997)). However as a result of examining the cell combined with the anode the bromine ion which is a solute at the time of energization will oxidize on an anode and will generate bromine gas. When a tetrahydrofuran was independently used as a solvent oxidative degradation was carried out on the anode and there was a problem that the capacity of a cell fell substantially according to advance of a charging and discharging cycle.

[0005] In view of the above-mentioned conventional technology this invention is high capacity and an object of this invention is to provide the nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in the charge-discharge cycle characteristic.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In a nonaqueous electrolyte secondary battery possessing an anode with chargeable and dischargeable this invention nonaqueous electrolyte and a chargeable and dischargeable negative electrode Said nonaqueous electrolyte Ester solvent an amine system solvent a nitrile system solvent At least one sort of solvents

chosen from a group which consists of an amide system solvent a sulfur-systems solvent and a chain ether system solvent And containing halogen organicity magnesium expressed with formula (1): RMgX (an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group and X are a fluorine atom a chlorine atom a bromine atom or iodine atoms as for the inside of a formula and R) shall be contained. As for said nonaqueous electrolyte it is preferred to contain a cyclic ether system solvent further. As said ester solvent it is preferred that they are propylene carbonate ethylene carbonate diethyl carbonate dimethyl carbonate methyl ethyl carbonate or gamma-butyrolactone. As for said amine system solvent it is preferred that it is pyridine. As for said nitrile system solvent it is preferred that it is acetonitrile. As for said amide system solvent it is preferred that they are N-methylformamide or dimethylformamide. As for said sulfur-systems solvent it is preferred that they are dimethyl sulfoxide or sulfolane. As for said chain ether system solvent it is preferred that they are dimethoxyethane or diethylether. As for said cyclic ether system solvent it is preferred that they are a tetrahydrofuran or 2-methyltetrahydrofuran.

[0007] In a nonaqueous electrolyte secondary battery possessing an anode with chargeable and dischargeable this invention nonaqueous electrolyte and a chargeable and dischargeable negative electrode said nonaqueous electrolyte -- formula (2): RMgY (the inside of a formula and R -- an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group.) Y shall contain containing halogen organicity magnesium expressed with ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- or CF_3SO_3^- . As for a carbon number of the aliphatic hydrocarbon group R in said formula (1) and a formula (2) it is preferred that it is 1-4.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The greatest feature of this invention Ester solvent an amine system solvent a nitrile system solvent At least one sort chosen from the group which consists of an amide system solvent a sulfur-systems solvent and a chain ether system solvent is used as a solvent Formula (1): RMgX (the inside of a formula and R -- an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group.) The point using the nonaqueous electrolyte which contains as a salt the containing halogen organicity magnesium by which X is expressed with a fluorine atom a chlorine atom a bromine atom or iodine atoms or formula (2): RMgY (the inside of a formula and R -- an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group.) Y is at the point using the nonaqueous electrolyte which contains as a salt the containing halogen organicity magnesium expressed with ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- or CF_3SO_3^- . According to this

invention by using such nonaqueous electrolyte side reactions such as disassembly etc. of the electrolysis solution at the time of the charge and discharge which were a problem from the former can be inhibited and the nonaqueous electrolyte secondary battery which was excellent in the cycle characteristic with high capacity can be provided. By using said solvent the solvation characteristic of magnesium is improved and the reason such an effect is acquired is considered to be because for the usable potential regions of the electrolysis solution to have increased although it is unknown for details.

[0009] As a solvent used for the nonaqueous electrolyte of this invention since it is thought that solvation associative strength with magnesium ion is small at least one sort of solvents chosen from the group which consists of ester solvent, an amine system solvent, a nitrile system solvent, a sulfur-systems solvent, and a chain ether system solvent are used. Since it is especially thought also in these solvents that solvation associative strength with magnesium ion is small it is preferred to use a chain ether system solvent.

[0010] As said ester solvent although propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, methyl acetate, ethyl acetate etc. are raised for example since it says that it excels in the stability of the solvent at the time of charge and discharge it is preferred that they are propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and gamma-butyrolactone. Since it says that it excels in the stability at the time of charge and discharge most it is preferred especially to use methylethyl carbonate.

[0011] As said amine system solvent although pyridine, ethylenediamine etc. are raised for example since it says that it excels in the stability of the solvent at the time of charge and discharge it is preferred to use pyridine. As said nitrile system solvent although acetonitrile, propionitrile etc. are raised for example since it says that it excels in the stability of the solvent at the time of charge and discharge it is preferred to use acetonitrile. As said amide system solvent it is preferred to use N-methylformamide, dimethylformamide etc. for example. As said sulfur-systems solvent it is preferred to use dimethyl sulfoxide, sulfolane etc. for example. As said chain ether system solvent it is preferred to use dimethoxyethane, diethylether etc. for example.

[0012] When using two or more solvents chosen from the group which consists of ester solvent, an amine system solvent, an amide system solvent, a nitrile system solvent, a sulfur-systems solvent, and a chain ether system solvent it is preferred to use for example in the following mixing ratio

and combination from the reason for excelling in the improvement in conductivity of an electrolysis solution and the stability at the time of charge and discharge.

(1) The chain ether system solvent 20 - 80 volume %the ester solvent 80 - the 20 volume %(2) chain ether system solvent 20 - 80 volume %the amide system solvent 80 - the 20 volume %(3) chain ether system solvent 20 - 80 volume %and the amine system solvent 80 - 20 volume % [0013]To its viscosity is low and since it tells the nonaqueous electrolyte of this invention that much more improvement in the conductivity of an electrolysis solution is expected to it it is preferred to include a cyclic ether system solvent. As such a cyclic ether system solvent it is preferred to use a tetrahydrofuran and 2-methyltetrahydrofuran for example.

[0014]When using said cyclic ether system solvent ester solvent an amide system solvent The mixing ratio of at least one sort of solvents (it is called the solvent A.) and cyclic ether which are chosen from the group which consists of an amine system solvent a nitrile system solvent a sulfur-systems solvent and a chain ether system solvent The solvent A since it says that the stability at the time of the improvement in conductivity of an electrolysis solution and the charge and discharge of a mixed solvent is secured: It is preferred that it is cyclic ether system solvent =2-8:8-2 (volume ratio) and it is still more preferred that it is especially solvent A: cyclic ether system solvent =4-6:6-4 (volume ratio).

[0015]the next -- the nonaqueous electrolyte of this invention -- formula (1): RMgX (the inside of a formula and R -- an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group.) X is a fluorine atom a chlorine atom a bromine atom an iodine atom or formula (2): RMgY (among a formula). R contains an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group and the containing halogen organicity magnesium by which Y is expressed with ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- or CF_3SO_3^- . The solvent used when using the containing halogen organicity magnesium expressed with a formula (2) is not limited to said solvent. Although these containing halogen organicity magnesium is unknown for details it does so the effect of making smooth delivery of the magnesium ion on the anode at the time of charge and discharge and a negative electrode.

[0016]Formula (1): In RMgXR is an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group. As an aliphatic hydrocarbon group the methyl group of the carbon numbers 1-5 an ethyl group a propyl group n-butyl group t-butyl group n-pentyl group t-pentyl group etc. are raised for example. Especially since it says that it excels in the stability of the

electrolysis solution at the time of charge and discharge it is preferred that it is an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4. X is the fluorine atom the chlorine atom the bromine atom or iodine atoms which is halogen atoms. Especially since it says that it excels in the stability of the electrolysis solution at the time of charge and discharge it is preferred that it is a fluorine atom. As an aromatic hydrocarbon group a phenyl group etc. are raised for example.

[0017] Next in formula (2): RMgYR may be the same as that of the case of said formula (1). Since it says that Y secures much more stability of the electrolysis solution at the time of charge and discharge it is ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- or CF_3SO_3^- . Especially it is preferred that it is most stable CF_3SO_3^- .

[0018] The nonaqueous electrolyte in this invention contains the containing halogen organicity magnesium expressed with said solvent and the formula (1) or (2). What is necessary is just a range to which the content of said halogenation organicity magnesium in the nonaqueous electrolyte obtained is set to 0.1-2M from the reason for securing the conductivity which magnesium ion can fully move at the time of charge and discharge as the mixing ratio of said solvent and containing halogen organicity magnesium. Since it says that the conductivity of an electrolysis solution is high it is preferred that it is 0.5-1.75M and it is still more preferred that it is especially 0.75-1.5M.

[0019] The nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention possesses a chargeable and dischargeable anode and a chargeable and dischargeable negative electrode besides the nonaqueous electrolyte mentioned above. As a chargeable and dischargeable anode conventionally it may be publicly known and for example Co_3O_4 . Since it says that sulfide such as oxide such as MnO_2 , V_2O_5 and AgO and TiS etc. are raised and it is easy to incorporate magnesium ion especially it is preferred to use V_2O_5 and AgO . It may be conventionally publicly known also as a chargeable and dischargeable negative electrode for example it is preferred for metal magnesium, a magnesium alloy, black lead, carbon, a transition metal oxide etc. to be raised and to use metal magnesium and a magnesium alloy especially.

[0020] The nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention can be conventionally manufactured by a publicly known method using said nonaqueous electrolyte, a chargeable and dischargeable anode and a chargeable and dischargeable negative electrode. Namely other components may be included in the range which does not spoil the effect of this invention. Although an example is used for below and this invention is more concretely explained to it, these inventions are not these things.

limited to seeing.

[0021]

[Example]<<Examples 1-14 and comparative examples 1-2>> In order to examine the battery characteristic using the nonaqueous electrolyte 1-14 which dissolved ethyl bromide magnesium of 1M in the solvent shown in Table 1 the coin cell shown in drawing 1 was produced. Drawing 1 is outline drawing of longitudinal section of the coin cells 1-14 produced in this example. Metal Mg of 99.9% of purity was used for the negative electrode. Using silver oxide (Ag₂O) as an anode to silver oxide 100 weight section polyethylene (PE) powder 5 weight section and acetylene black (AB) 5 weight section were added and it was considered as the mixture and application of pressure molding was carried out and this mixture 0.05g was used as the electrode 1 at 17.5 mm in diameter and was placed into the case 2. The microporous polypropylene separator 3 was placed on the electrode. It poured in on the separator by using as nonaqueous electrolyte the various solvents which dissolved containing halogen organicity magnesium of 1M shown in Table 1. Besides metal [17.5 mm in diameter] Mg 4 was stuck inside the obturation board 6 which attached the polypropylene gasket 5 to the peripheral part was placed and obturated and it was considered as the coin cell.

[Evaluation] About the obtained coin cell it charged to 1V by 1 mA of constant current and charged to 3V by 1 mA of constant current after discharge charge and discharge were repeated among the voltage ranges 1-3V below and the battery characteristic was evaluated. Here the service capacity of per positive-active-material 1g of a two-cycle eye and 50 cycle eye was measured. A result is shown in Table 1. For comparison as shown in Table 2 also about the propylene carbonate electrolysis solution which dissolved the tetrahydrofuran electrolysis solution which dissolved ethyl bromide magnesium of 1M and the magnesium perchlorate of 1M. The comparison coin cells 1 and 2 were produced like the above-mentioned and the electrode characteristic was evaluated similarly. A result is shown in Table 2.

[0022]

[Table 1]

[0023]

[Table 2]

[0024] As for each cell of this invention using an ester system an amine

systema nitrile systeman amide systema sulfur systemand a chain ether systemalso in the service capacity of 410 or more mAh/g and 50 cycle eyeinitial service capacity has 350 or more mAh/g.

It turns out that it excels compared with a comparative example.

By using the nonaqueous electrolyte of this inventionit is thought that a characteristic improvement is brought about because the increase of the stability of the solvent at the time of charge and discharge and use potential regions increased. As for the comparative example cell50 cycles after cell thickness has blistered substantially.

As for the cell of this inventionbulging was hardly accepted to disassembly of an electrolysis solution having taken place inside a cell.

[0025]<<Examples 15-42>> Using the nonaqueous electrolyte which dissolved ethyl chloride magnesiumethyl iodide magnesiumor ethyl fluoridation magnesium of 1M shown in Table 3the coin cell 15 was produced like Example 1and same evaluation was performed. A result is shown in Table 3.

[0026]

[Table 3]

[0027]It turns out that the cell which used for nonaqueous electrolyte the ester systemthe amine systemthe nitrile systemthe amide system and sulfur systems which dissolved halogenation ethylmagnesium of this inventionand a chain ether system solvent is excellent in initial capacityand a cycle and the characteristic compared with said comparison cell. The kind of halogen atom whose cycle characteristic is an anion kind of containing halogen organicity magnesium showed excelling in order of a fluorine atoma chlorine atoma bromine atomand iodine atoms. This is considered to be because for the electrochemical stability of containing halogen organicity magnesium to become large at the order of said halogen atom.

[0028]<<Examples 43-70>> Methyl bromide magnesium [of 1M]and propylmagnesium bromide which are shown in Table 4In order to examine the battery characteristic using the nonaqueous electrolyte which dissolved n-butyl bromide magnesium and pentylmagnesium bromide and phenylmagnesium bromidethe same coin cell as Example 1 was producedand the same conditions estimated. A result is shown in Table 4.

[0029]

[Table 4]

[0030] Table 4 shows that the cell of this invention is excellent in initial capacity and a cycle and the characteristic compared with said comparison cell. It turned out that a cycle characteristic is excellent in order of methylethylpropyl and phenylbutyl and pentyl with the carbon number of the aliphatic hydrocarbon group of containing halogen organicity magnesium. This is considered to be because for the electrochemical stability of containing halogen organicity magnesium to become large in the above-mentioned turn. The cycle characteristic with as good service capacity of 50 cycle eye as 340 or more mAh/g was acquired except the cell using pentylmagnesium bromide.

[0031] <<Examples 71-183>> 50 volume % A cyclic ester system solvent (a tetrahydrofuran or 2-methyltetrahydrofuran) for halogenation ethylmagnesium of 1M shown in Tables 5 and 6 In order to examine the battery characteristic using the nonaqueous electrolyte which dissolves in the included solvent The same coin cell as Example 1 was produced and the same conditions estimated. A result is shown in Tables 5 and 6.

[0032]

[Table 5]

[0033]

[Table 6]

[0034] The tetrahydrofuran 2-methyltetrahydrofuran and the ester system which are cyclic ester system solvents Compared with the tetrahydrofuran independent solvent of said comparison cell as for the cell of this invention using the nonaqueous electrolyte which consists of an amine system a nitrile system an amide system sulfur systems and a chain ether system solvent the cycle characteristic has been improved by leaps and bounds. By using a mixed solvent with a cyclic ester system and a chain ether system especially it turned out that the capacity of 408 or more mAh/g and 348 or more mAh/g of 50 cycle eyes is obtained the first stage.

[0035] <<Examples 184-284>> ClO_4^- of 1M shown in Table 7 In order to examine the battery characteristic using the nonaqueous electrolyte which dissolved in the solvent the containing halogen organicity magnesium which uses BF_4^- PF_6^- and CF_3SO_3^- as an anion kind the same coin cell as Example 1 was produced and the same conditions estimated. A result is shown in Table 7.

[0036]

[Table 7]

[0037] $\text{ClO}_4^- \text{BF}_4^- \text{PF}_6^-$ It turned out that the cycle characteristic in which the cell of this invention using the containing halogen organicity magnesium which uses CF_3SO_3^- as an anion kind was obtained and the service capacity of 370 or more mAh/g of 50 cycle eyes was excellent is acquired.

[0038] <<Examples 285-349 and comparative examples 3-4>> ClO_4^- shown in Table 8 The ester system which dissolved containing halogen organicity magnesium of 1M which uses $\text{BF}_4^- \text{PF}_6^-$ and CF_3SO_3^- as an anion kind Except for the anode the coin cell was produced like Example 1 using the nonaqueous electrolyte which consists of an amine system a nitrile system amidesulfur systems and a chain ether system solvent. The anode was produced as follows. Namely using vanadium oxide (V_2O_5) to vanadium oxide 100 weight section polyethylene (PE) powder 5 weight section and acetylene black (AB) 5 weight section were added and it was considered as the mixture and this mixture 0.05g was obtained by carrying out application-of-pressure molding at 17.5 mm in diameter (electrode 1). It poured in on the separator by using as nonaqueous electrolyte the various solvents which dissolved containing halogen organicity magnesium of 1M shown in Table 8. Besides metal [17.5 mm in diameter] Mg4 was stuck inside the obturation board 6 which attached the polypropylene gasket 5 to the peripheral part was placed and obturated and it was considered as the coin cell.

[Evaluation] About the obtained coin cell it charged to 2.5V by 1 mA of constant current and charged to 4V by 1 mA of constant current after discharge charge and discharge were repeated among the voltage ranges 2.5-4V below and the battery characteristic was evaluated. Also about the tetrahydrofuran electrolysis solution which dissolved the conventional ethyl bromide magnesium of 1M shown in Table 9 as a comparative example and the propylene carbonate electrolysis solution which dissolved the magnesium perchlorate of 1M. The coin cell as well as the above-mentioned example cell was produced and the electrode characteristic was evaluated similarly. A result is shown in Tables 8 and 9.

[0039]

[Table 8]

[0040]

[Table 9]

[0041]As for each cell of this inventionalso in the service capacity of 125 or more mAh/g and 50 cycle eyefrom Tables 8 and 9initial service capacity has 100 or more mAh/g.

It turned out that a cycle characteristic is excellent compared with a comparative example cell.

As for the cell of 50 cycles after this inventionthickness bulging was hardly accepted. As mentioned above $\text{ClO}_4^- \text{BF}_4^- \text{PF}_6^-$ It turned out that it has the cycle characteristic which was excellent in using the ester systemthe amine systemthe amide systemnitrile system and sulfur system which dissolved the organic magnesium compound which uses CF_3SO_3^- as an anion kindand a chain ether system electrolysis solution also in the voltage region beyond 3V. This is using $\text{ClO}_4^- \text{BF}_4^- \text{PF}_6^-$ and CF_3SO_3^- for an anion kindand is considered that it is the cause which the stability of the electrolysis solution increased further.

[0042]

[Effect of the Invention]As mentioned abovethe ester system which dissolved containing halogen organicity magnesium according to this inventionThe mixed solvent of an amine systeman amide systema nitrile systemsulfur systemsa chain ether system solventor them and a cyclic ether system solvent and also $\text{ClO}_4^- \text{BF}_4^- \text{PF}_6^-$. It becomes possible to obtain the nonaqueous electrolyte secondary battery which was more excellent in the cycle characteristic with high energy density by using the electrolysis solution which dissolved the containing halogen organicity magnesium which uses as an anion kind any one sort chosen from PF_6^- and CF_3SO_3^- .

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline sectional view of the coin cell produced in the example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Anode
- 2 Case
- 3 Separator
- 4 Metal Mg
- 5 Gasket
- 6 Obturation board

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-353543
(P2000-353543A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-161308

(22) 出願日 平成11年6月8日 (1999. 6. 8)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山本 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 充放電可能な正極、非水電解液および充放電可能な負極を具備する非水電解液二次電池であって、前記非水電解液に、式(1)： $RMgX$ (式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)または式(2)： $RMgY$ (式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Yは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- または $CF_3SO_3^-$)で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極、非水電解液および充放電可能な負極を具備する非水電解液二次電池であって、前記非水電解液が、エステル系溶媒、アミン系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、硫黄系溶媒および鎖状エーテル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の溶媒、および式(1)：



(式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含有する非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記非水電解液がさらに環状エーテル系溶媒を含有する請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 充放電可能な正極、非水電解液および充放電可能な負極を具備する非水電解液二次電池であって、前記非水電解液が、式(2)：



(式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Yは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- または CF_3SO_3^-)で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含有する非水電解液二次電池。

【請求項4】 脂肪族炭化水素基Rの炭素数が1～4である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエネルギー密度が高く、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のポータブル機器やコードレス機器の発展に伴い、長時間駆動を実現させるために高エネルギー密度を有する電池が要求される。この要求に対し、 Li イオン二次電池や水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル水素蓄電池が注目を集めている。これらのなかでも、さらなる高容量化に対しては、金属 Li を負極に用いたものが有望であるが、それを上回る電池系は Mg や Al などの多価カチオンを用いた二次電池系が考えられる。例えば、 Mg を負極に用いた電池系では、負極の Mg 1モルの反応で2電子が移動するため、理論的に金属 Li を上回る高体積エネルギー密度の電池が期待できる。この Mg は資源的にも豊富で安価であり、環境面でも有害でないため非常に期待の大きな負極材料である。

【0003】ところが、これらマグネシウム二次電池の電解液を水溶液とした場合、水素過電圧が低いため充電時に水の電気分解が起こり、マグネシウムの溶解析出が困難であるという問題があった。一方、電解液に非水溶媒を用いた場合、電解液の使用電圧範囲が広がり、マグネシウムの溶解析出が容易となる(例えば、特開昭62

-211861号、特開平1-95469号および特開平4-28172号各公報ならびにJournal of Applied Electrochemistry, Vol. 27, 221-225, (1997)など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述したマグネシウムの溶解析出を妨げる原因は、多価カチオンであるマグネシウムイオンの周りに溶媒が対イオンとして多数存在していることが考えられる。したがって、溶解析出時に電解液の分解反応も起こり、通電電流量分のマグネシウムの溶解析出が起こらないのが現状である。この点、臭化エチルマグネシウムを溶解したテトラヒドロフラン溶液を用いてマグネシウムの溶解析出を試みた場合のみ、高効率での充放電が可能であるとの報告がされている(例えば、Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 27, 221-225, (1997))。しかし、正極と組み合わせた電池について検討した結果、通電時に溶質である臭素イオンが正極上で酸化して臭素ガスを発生してしまう。また、溶媒としてテトラヒドロフランを単独で用いた場合は、正極上で酸化分解し、充放電サイクルの進行により電池の容量が大幅に低下するという問題があった。

【0005】本発明は、上記従来技術に鑑み、高容量で、充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、充放電可能な正極、非水電解液および充放電可能な負極を具備する非水電解液二次電池において、前記非水電解液を、エステル系溶媒、アミン系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、硫黄系溶媒および鎖状エーテル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の溶媒、および式(1)： RMgX (式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子)で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含有するものとする。前記非水電解液は、さらに環状エーテル系溶媒を含有するのが好ましい。前記エステル系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートまたは γ -ブチラクトンであるのが好ましい。また、前記アミン系溶媒はピリジンであるのが好ましい。前記ニトリル系溶媒はアセトニトリルであるのが好ましい。前記アミド系溶媒はN-メチルホルムアミドまたはジメチルホルムアミドであるのが好ましい。前記硫黄系溶媒はジメチルスルホキシドまたはスルホランであるのが好ましい。また、前記鎖状エーテル系溶媒はジメトキシエタンまたはジエチルエーテルであるのが好ましい。前記環状エーテル系溶媒はテトラヒドロフランまたは2-メチルテトラヒドロフランであるのが好ましい。

【0007】また、本発明は、充放電可能な正極、非水電解液および充放電可能な負極を具備する非水電解液二

次電池において、前記非水電解液を、式(2)： RMgY （式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Yは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- または CF_3SO_3^- ）で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含有するものとする。前記式(1)および式(2)において、脂肪族炭化水素基Rの炭素数は1～4であるのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の最大の特徴は、エステル系溶媒、アミン系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、硫黄系溶媒および鎖状エーテル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種を溶媒とし、式(1)： RMgX （式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子）で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを塩として含有する非水電解液を用いる点、または式

(2)： RMgY （式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Yは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- または CF_3SO_3^- ）で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを塩として含有する非水電解液を用いる点にある。本発明によれば、このような非水電解液を用いることにより、従来からの問題点であった充放電時の電解液の分解などの副反応を抑制することができ、高容量でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。このような効果が得られる理由について、詳細は不明であるが、前記溶媒を用いることによりマグネシウムの溶媒和特性が改善され、電解液の使用可能電位領域が増大したことが原因であると考えられる。

【0009】本発明の非水電解液に用いる溶媒としては、マグネシウムイオンとの溶媒和結合力が小さいと考えられることから、エステル系溶媒、アミン系溶媒、ニトリル系溶媒、硫黄系溶媒および鎖状エーテル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の溶媒を用いる。これらの溶媒のなかでも、特にマグネシウムイオンとの溶媒和結合力が小さいと考えられることから、鎖状エーテル系溶媒を用いるのが好ましい。

【0010】前記エステル系溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチラクトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどがあげられるが、充放電時の溶媒の安定性に優れるという理由から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチラクトンであるのが好ましい。さらに、最も充放電時の安定性に優れるという理由から、メチルエチルカーボネートを用いるのが特に好ましい。

【0011】前記アミン系溶媒としては、例えばピリジン、エチレンジアミンなどがあげられるが、充放電時の溶媒の安定性に優れるという理由からピリジンを用いる

のが好ましい。前記ニトリル系溶媒としては、例えばアセトニトリル、プロピオンニトリルなどがあげられるが、充放電時の溶媒の安定性に優れるという理由からアセトニトリルを用いるのが好ましい。また、前記アミド系溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、ジメチルホルムアミドなどを用いるのが好ましい。また、前記硫黄系溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、スルホランなどを用いるのが好ましい。前記鎖状エーテル系溶媒としては、例えばジメトキシエタン、ジエチルエーテルなどを用いるのが好ましい。

【0012】エステル系溶媒、アミン系溶媒、アミド系溶媒、ニトリル系溶媒、硫黄系溶媒および鎖状エーテル系溶媒よりなる群から選択される複数の溶媒を用いる場合は、電解液の導電率向上および充放電時の安定性に優れるという理由から、例えばつぎのような混合割合および組み合わせで用いるのが好ましい。

(1) 鎖状エーテル系溶媒20～80体積%とエステル系溶媒80～20体積%

(2) 鎖状エーテル系溶媒20～80体積%とアミド系溶媒80～20体積%

(3) 鎖状エーテル系溶媒20～80体積%とアミン系溶媒80～20体積%

【0013】さらに、本発明の非水電解液には、粘性が低く、電解液の導電率の一層の向上が見込まれるという理由から、環状エーテル系溶媒を含ませるのが好ましい。このような環状エーテル系溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランを用いるのが好ましい。

【0014】前記環状エーテル系溶媒を用いる場合、エステル系溶媒、アミド系溶媒、アミン系溶媒、ニトリル系溶媒、硫黄系溶媒および鎖状エーテル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の溶媒（溶媒Aという。）と環状エーテルの混合割合は、電解液の導電率向上および混合溶媒の充放電時の安定性を確保するという理由から、溶媒A：環状エーテル系溶媒＝2～8：8～2（体積比）であるのが好ましく、さらに、溶媒A：環状エーテル系溶媒＝4～6：6～4（体積比）であるのが特に好ましい。

【0015】つぎに、本発明の非水電解液は、式

(1)： RMgX （式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子）、または式(2)： RMgY （式中、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、Yは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- または CF_3SO_3^- ）で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含有する。なお、式(2)で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを用いる場合に用いる溶媒は、前記溶媒に限定されるものではない。これらのハロゲン含有有機マグネシウムは、詳細は不明であるが、充放電時の正極および負極上でのマグネシウムイオンの受け渡しをスムーズにすると

いう効果を奏する。

【0016】式(1)： $RMgX$ において、Rは脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基としては、例えば炭素数1～5のメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、t-ペンチル基などがあげられる。なかでも、充放電時の電解液の安定性に優れるという理由から、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基であるのが好ましい。また、Xはハロゲン原子であるフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。なかでも、充放電時の電解液の安定性に優れるという理由から、フッ素原子であるのが好ましい。芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基などがあげられる。

【0017】つぎに、式(2)： $RMgY$ において、Rは前記式(1)の場合と同様であってよい。また、Yは充放電時における電解液の一層の安定性を確保するという理由から ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- または $CF_3SO_3^-$ である。なかでも、最も安定な $CF_3SO_3^-$ であるのが好ましい。

【0018】本発明における非水電解液は、前記溶媒および式(1)または(2)で表されるハロゲン含有有機マグネシウムを含む。前記溶媒とハロゲン含有有機マグネシウムの混合割合としては、マグネシウムイオンが充放電時に十分に移動することができる導電率を確保するという理由から、得られる非水電解液中の前記ハロゲン化有機マグネシウムの含有量が0.1～2Mとなる範囲であればよい。また、電解液の導電率が高いという理由から、0.5～1.75Mであるのが好ましく、さらに、0.75～1.5Mであるのが特に好ましい。

【0019】本発明の非水電解液二次電池は、前述した非水電解液の他、充放電可能な正極および充放電可能な負極を具備する。充放電可能な正極としては従来公知のものであってよく、例えば Co_3O_4 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 Ag_2O などの酸化物、 TiS などの硫化物などがあげられ、なかでも、マグネシウムイオンを取り込みやすいという理由から、 V_2O_5 、 Ag_2O を用いるのが好ましい。また、充放電可能な負極としても従来公知のものであってよく、例えば金属マグネシウム、マグネシウム合金、黒鉛、カーボン、遷移金属酸化物などがあげられ、なかでも、金属マグネシウム、マグネシウム合金を用いるのが好ましい。

【0020】本発明の非水電解液二次電池は、前記非水電解液、充放電可能な正極および充放電可能な負極を用い、従来公知の方法で製造することができる。すなわち、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の構成要素を含んでいてよい。以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

【実施例】《実施例1～14および比較例1～2》表1

に示す溶媒に1Mの臭化エチルマグネシウムを溶解した非水電解液1～14を用いた電池特性を検討するため、図1に示すコイン電池を作製した。図1は、本実施例において作製したコイン電池1～14の概略縦断面図である。負極には純度99.9%の金属Mgを用いた。正極としては酸化銀(Ag_2O)を用い、酸化銀100重量部に対して、ポリエチレン(PE)粉末5重量部とアセチレンブラック(AB)5重量部を加えて合剤とし、この合剤0.05gを直径17.5mmに加圧成型して電極1とし、ケース2の中に置いた。微孔性ポリプロピレンセパレータ3を電極上に置いた。表1に示す1Mのハロゲン含有有機マグネシウムを溶解した各種溶媒を非水電解液としてセパレータ上に注液した。この上に、内側に直径17.5mmの金属Mg4を張り付け、外周部にポリプロピレンガスケット5を付けた封口板6を置いて、封口しコイン電池とした。

【評価】得られたコイン電池について、1mAの定電流で、1Vまで放電後、1mAの定電流で3Vまで充電し、以下電圧範囲1～3Vの間で充放電を繰り返し、電池特性を評価した。ここでは、2サイクル目と50サイクル目の正極活物質1g当たりの放電容量を測定した。結果を表1に示す。また、比較のために、表2に示すように、1Mの臭化エチルマグネシウムを溶解したテトラヒドロフラン電解液および1Mの過塩素酸マグネシウムを溶解したプロピレンカーボネート電解液についても、前述と同様に比較コイン電池1および2を作製し、同様に電極特性を評価した。結果を表2に示す。

【0022】

【表1】

| 溶媒 | 放電容量 上段 (2サイクル目) 下段 (50サイクル目) 溶質: C_2H_5MgBr |
|-------------|--|
| プロピレンカーボネート | 416 364 |
| エチレンカーボネート | 413 360 |
| ジエチルカーボネート | 415 368 |
| ジメチルカーボネート | 417 370 |
| トリエチルカーボネート | 417 373 |
| γ-ブチrolクトン | 414 360 |
| ヒリジン | 410 354 |
| アセトニトリル | 412 353 |
| N-メチルホルムアミド | 420 383 |
| ジメチルホルムアミド | 416 382 |
| ジメチルスルホキシド | 410 360 |
| スルホラン | 412 355 |
| ジメトキシエタン | 416 384 |
| ジエチルエーテル | 415 390 |

【0023】

【表2】

| 溶質 溶媒 | 放電容量 上段 (2サイクル目) 下段 (50サイクル目) |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1M C_2H_5MgBr トリブトールン | 405 106 |
| 1M $Mg(ClO_4)_2$ プロピレンカーボネート | 105 0 |

【0024】 エステル系、アミン系、ニトリル系、アミド系、イオウ系、鎖状エーテル系を用いた本発明の電池は、いずれも初期放電容量が $410mAh/g$ 以上、50サイクル目の放電容量も $350mAh/g$ 以上を有しており、比較例に比べて優れていることがわかる。本発明の非水電解液を用いることで、充放電時の溶媒の安定性が増し、使用電位領域が増加したことが特性改善の原因であると考えられる。比較例電池は、50サイクル後電池厚みが大幅に膨れており、電池内部で電解液の分解が起こっているのに対して、本発明の電池は膨れがほとんど認められなかった。

【0025】 《実施例15～42》表3に示す1Mの塩化エチルマグネシウム、ヨウ化エチルマグネシウムまたはフッ化エチルマグネシウムを溶解した非水電解液を用い、実施例1と同様にしてコイン電池15を作製し、同様の評価を行った。結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

| 溶媒 | 放電容量 上段 (294℃目) 下段 (504℃目) | | |
|---------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| | 溶質 C_2H_5MgF | 溶質 C_2H_5MgCl | 溶質 C_2H_5MgI |
| プロピレンカーボネート | 420 378 | 418 373 | 412 358 |
| エチレンカーボネート | 421 367 | 417 365 | 412 360 |
| ジエチレンカーボネート | 423 380 | 420 373 | 411 360 |
| ジメチレンカーボネート | 425 382 | 425 375 | 413 360 |
| メチルエチレンカーボネート | 424 385 | 423 380 | 413 370 |
| γ-ブチrolラク톤 | 419 365 | 418 363 | 411 352 |
| ピリジン | 414 359 | 412 357 | 410 351 |
| アセトニトリル | 417 363 | 414 360 | 412 351 |
| N-メチルホルムアミド | 425 399 | 423 389 | 415 373 |
| ジメチルホルムアミド | 420 395 | 416 390 | 413 370 |
| ジメチルスルホキシド | 419 368 | 412 364 | 410 353 |
| スルホラン | 415 363 | 414 360 | 412 354 |
| ジメトキシエタン | 422 399 | 418 389 | 413 375 |
| ジエチルエーテル | 422 400 | 419 393 | 413 386 |

【0027】本発明のハロゲン化エチルマグネシウムを溶解したエステル系、アミン系、ニトリル系、アミド系、硫黄系、鎖状エーテル系溶媒を非水電解液に用いた電池は、前記比較電池に比べて、初期容量ならびにサイクルと特性が優れることがわかる。またサイクル特性は、ハロゲン含有有機マグネシウムのアニオン種であるハロゲン原子の種類により、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子の順で優れることがわかった。これは、前記ハロゲン原子の順にハロゲン含有有機マグネシウムの電気化学的な安定性が大きくなることが原因であ

ると考えられる。

【0028】《実施例43～70》表4に示す1Mの臭化メチルマグネシウム、臭化プロピルマグネシウム、臭化ブチルマグネシウム、臭化ペンチルマグネシウムまたは臭化フェニルマグネシウムを溶解した非水電解液を用いた電池特性を検討するため、実施例1と同様のコイン電池を作製し、同様の条件で評価した。結果を表4に示す。

【0029】

【表4】

| 溶媒 | 放電容量 上段 (2940目) 下段 (5094目) | | | | |
|--------------|-------------------------------|--|--|--|--|
| | 溶質 CH ₃ MgBr | 溶質 C ₂ H ₅ MgBr | 溶質 C ₃ H ₇ MgBr | 溶質 C ₄ H ₉ MgBr | 溶質 C ₆ H ₅ MgBr |
| プロピルカーボネート | 418 370 | 415 364 | 412 358 | 398 324 | 414 363 |
| エチルカーボネート | 414 365 | 412 355 | 410 350 | 384 316 | 413 356 |
| ジエチルカーボネート | 418 377 | 414 364 | 411 358 | 390 320 | 414 362 |
| ジブチルカーボネート | 418 377 | 415 365 | 411 360 | 388 315 | 414 364 |
| メチルエチルカーボネート | 420 380 | 414 370 | 412 365 | 379 323 | 415 370 |
| γ-ブチrolクトン | 415 365 | 412 357 | 409 351 | 368 308 | 411 356 |
| ピリジン | 413 360 | 408 352 | 405 349 | 352 301 | 409 353 |
| アセトニトリル | 414 360 | 411 351 | 408 345 | 348 295 | 410 350 |
| N-メチルホルムアミド | 421 398 | 417 378 | 414 373 | 395 335 | 416 376 |
| ジメチルホルムアミド | 418 395 | 414 378 | 411 370 | 389 330 | 413 377 |
| ジメチルスルホキシド | 415 372 | 409 356 | 406 350 | 342 289 | 408 355 |
| スルホラン | 418 363 | 410 353 | 407 349 | 343 300 | 410 352 |
| ジメチルシタン | 418 394 | 413 378 | 411 370 | 389 324 | 414 376 |
| ジエチルエーテル | 417 395 | 412 380 | 409 373 | 391 330 | 411 377 |

【0030】表4から、本発明の電池は、前記比較電池に比べて、初期容量ならびにサイクルと特性が優れることがわかる。サイクル特性は、ハロゲン含有有機マグネシウムの脂肪族炭化水素基の炭素数によって、メチル、エチル、プロピルおよびフェニル、ブチル、ペンチルの順で優れることがわかった。これは上記順番でハロゲン含有有機マグネシウムの電気化学的な安定性が大きくなるのが原因であると考えられる。臭化ペンチルマグネシウムを用いた電池以外は、50サイクル目の放電容量が340mAh/g以上と良好なサイクル特性が得られ

た。

【0031】《実施例71～183》表5および6に示す1Mのハロゲン化エチルマグネシウムを環状エステル系溶媒（テトラヒドロフランまたは2-メチルテトラヒドロフラン）を50体積%含む溶媒に溶解してなる非水電解液を用いた電池特性を検討するため、実施例1と同様のコイン電池を作製し、同様の条件で評価した。結果を表5および6に示す。

【0032】

【表5】

| 溶媒：テトラヒドローラン (体積比1:1) | 放電容量 上段 (2サイクル目) 下段 (50サイクル目) | | | |
|--------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | 溶質 C_2H_5MgF | 溶質 C_2H_5MgCl | 溶質 C_2H_5MgBr | 溶質 C_2H_5MgI |
| プロピレンカーボネート | 421 381 | 418 373 | 415 360 | 411 355 |
| エチレンカーボネート | 420 366 | 418 362 | 412 360 | 410 358 |
| ジエチルカーボネート | 422 378 | 423 370 | 416 366 | 408 359 |
| ジメチルカーボネート | 424 381 | 423 374 | 416 368 | 413 361 |
| メチルエチルカーボネート | 424 382 | 421 381 | 417 371 | 413 368 |
| γ-ブチrolクトン | 418 364 | 417 362 | 411 358 | 409 350 |
| ピリジン | 415 360 | 413 355 | 411 353 | 409 347 |
| アセトニトリル | 415 360 | 412 358 | 414 354 | 410 349 |
| N-メチルホルムアミド | 424 392 | 420 390 | 418 379 | 414 374 |
| ジメチルホルムアミド | 421 396 | 417 391 | 418 382 | 414 371 |
| ジメチルスルホキシド | 420 367 | 414 364 | 408 352 | 408 349 |
| スルホラン | 414 360 | 414 359 | 410 353 | 411 348 |
| ジメトキシエタン | 423 399 | 417 390 | 416 385 | 412 374 |
| ジエチルエーテル | 421 394 | 420 393 | 413 387 | 411 384 |

【0033】

【表6】

| 溶媒：2-メチルテトラヒドロフラン (体積比1：1) | 放電容量 上段 (29サイクル) 下段 (50サイクル) | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | 溶質 C_2H_5MgF | 溶質 C_2H_5MgCl | 溶質 C_2H_5MgBr | 溶質 C_2H_5MgI |
| プロピルカーボネート | 418 378 | 416 368 | 414 358 | 408 349 |
| エチルカーボネート | 417 359 | 416 358 | 411 357 | 408 351 |
| ジエチルカーボネート | 418 374 | 418 368 | 412 360 | 409 353 |
| ジメチルカーボネート | 420 380 | 418 370 | 414 362 | 410 355 |
| メチルエチルカーボネート | 420 370 | 417 365 | 414 360 | 408 355 |
| γ-ブチrolクトン | 414 360 | 414 358 | 410 354 | 407 348 |
| ピリジン | 413 357 | 410 354 | 408 350 | 405 346 |
| アセトニトリル | 413 357 | 411 354 | 410 350 | 409 348 |
| N-メチルホルムアミド | 420 388 | 418 384 | 416 370 | 410 370 |
| ジメチルホルムアミド | 417 390 | 415 384 | 412 375 | 410 368 |
| ジメチルホルムアミド | 418 362 | 412 360 | 405 351 | 404 348 |
| スルホラン | 410 358 | 410 355 | 404 350 | 402 342 |
| ジメチルシエタン | 418 387 | 414 380 | 411 376 | 410 370 |
| ジエチルエーテル | 418 390 | 416 387 | 411 382 | 410 378 |

【0034】環状エステル系溶媒であるテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランとエステル系、アミン系、ニトリル系、アミド系、硫黄系、鎖状エーテル系溶媒からなる非水電解液を用いた本発明の電池は、前記比較電池のテトラヒドロフラン単独溶媒に比べてサイクル特性が飛躍的に改善された。なかでも環状エステル系ならびに鎖状エーテル系との混合溶媒を用いることで、初期408mAh/g以上、50サイクル目348mAh/g以上の容量が得られることがわかった。

【0035】《実施例184～284》表7に示す1Mの ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ をアニオン種とするハロゲン含有有機マグネシウムを溶媒に溶解した非水電解液を用いた電池特性を検討するため、実施例1と同様のコイン電池を作製し、同様の条件で評価した。結果を表7に示す。

【0036】

【表7】

| 溶媒 | 放電容量 上段 (25サイクル) 下段 (50サイクル) | | | |
|----------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| | 溶質 $C_2H_5MgClO_4$ | 溶質 $C_2H_5MgBF_4$ | 溶質 $C_2H_5MgPF_6$ | 溶質 $C_2H_5MgCF_3SO_3$ |
| プロピレンカーボネート | 421 385 | 421 387 | 421 392 | 421 393 |
| エチレンカーボネート | 420 370 | 420 375 | 421 378 | 421 380 |
| ジエチレンカーボネート | 420 382 | 422 390 | 421 395 | 421 394 |
| ジメチルカーボネート | 424 390 | 424 395 | 424 400 | 424 401 |
| メチルエチルカーボネート | 423 391 | 424 396 | 423 402 | 423 400 |
| γ-ブチrolクトン | 420 371 | 421 377 | 421 384 | 420 386 |
| ピリジン | 415 371 | 416 378 | 417 382 | 417 382 |
| アセトニトリル | 418 373 | 418 379 | 419 387 | 417 390 |
| N-メチルホルムアミド | 421 399 | 420 402 | 421 407 | 420 405 |
| ジメチルホルムアミド | 421 400 | 422 404 | 421 407 | 420 405 |
| ジメチルスルホキシド | 418 382 | 417 388 | 418 394 | 417 396 |
| スルホラン | 414 382 | 421 387 | 418 393 | 417 393 |
| ジメトキシエタン | 414 385 | 415 380 | 417 385 | 416 384 |
| ジエチルエーテル | 420 402 | 421 405 | 421 408 | 420 407 |
| テトラヒドロフラン | 406 378 | 409 382 | 409 387 | 409 390 |
| 2-メチルテトラヒドロフラン | 405 374 | 407 380 | 408 385 | 407 386 |

【0037】 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ をアニオン種とするハロゲン含有有機マグネシウムを用いた本発明の電池は、50サイクル目370mAh/g以上の放電容量が得られ、優れたサイクル特性が得られることがわかった。

【0038】《実施例285～349および比較例3～4》表8に示す ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ をアニオン種とする1Mのハロゲン含有有機マグネシウムを溶解したエステル系、アミン系、ニトリル系、アミド、硫黄系、鎖状エーテル系溶媒からなる非水電解液

を用い、正極を除き、実施例1と同様にしてコイン電池を作製した。正極はつぎのように作製した。すなわち、酸化バナジウム (V_2O_5) を用い、酸化バナジウム100重量部に対して、ポリエチレン (PE) 粉末5重量部とアセチレンブラック (AB) 5重量部を加えて合剤とし、この合剤0.05gを直径17.5mmに加圧成型して得た (電極1)。表8に示す1Mのハロゲン含有有機マグネシウムを溶解した各種溶媒を非水電解液としてセパレータ上に注液した。この上に、内側に直径17.5mmの金属Mg4を張り付け、外周部にポリプロピレン

ガasket 5 を付けた封口板 6 を置いて、封口しコイン電池とした。

【評価】得られたコイン電池について、1 mA の定電流で、2.5 V まで放電後、1 mA の定電流で 4 V まで充電し、以下電圧範囲 2.5 ~ 4 V の間で充放電を繰り返し、電池特性を評価した。また、比較例として表 9 に示す従来の 1 M の臭化エチルマグネシウムを溶解したテト

ラヒドロフラン電解液ならびに、1 M の過塩素酸マグネシウムを溶解したプロピレンカーボネート電解液についても、上記実施例電池と同様にコイン電池を作製し、同様に電極特性を評価した。結果を表 8 および 9 に示す。

【0039】

【表 8】

| 溶媒 | 放電容量 上段 (25サイクル) 下段 (50サイクル) | | | |
|----------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| | 溶質 $C_2H_5MgClO_4$ | 溶質 $C_2H_5MgBF_4$ | 溶質 $C_2H_5MgPF_6$ | 溶質 $C_2H_5MgCF_3SO_3$ |
| プロピレンカーボネート | 131 102 | 132 104 | 132 105 | 132 104 |
| エチレンカーボネート | 132 103 | 132 105 | 132 107 | 133 107 |
| ジエチレンカーボネート | 130 103 | 131 105 | 131 106 | 132 107 |
| ジメチレンカーボネート | 132 105 | 133 106 | 133 106 | 132 106 |
| メチルエチレンカーボネート | 131 105 | 132 107 | 133 108 | 132 108 |
| γ-ブチrolacton | 129 101 | 130 103 | 130 104 | 129 103 |
| ピリジン | 129 100 | 130 101 | 131 102 | 130 103 |
| アセトニトリル | 129 100 | 131 102 | 131 103 | 131 104 |
| N-メチルホルムアミド | 131 103 | 132 103 | 133 104 | 132 105 |
| ジメチルホルムアミド | 132 104 | 133 105 | 134 106 | 134 106 |
| ジメチルスルホキシド | 129 100 | 130 101 | 131 102 | 131 101 |
| スルホラン | 128 100 | 129 101 | 129 101 | 130 101 |
| ジメチルシタタン | 130 100 | 131 101 | 130 102 | 131 103 |
| ジエチルエーテル | 130 103 | 131 104 | 132 105 | 133 105 |
| テトラヒドロフラン | 128 100 | 129 101 | 130 102 | 130 101 |
| 2-メチルテトラヒドロフラン | 127 100 | 128 100 | 129 101 | 129 101 |

【0040】

【表 9】

| 溶質 溶媒 | 放電容量 上段 (2サイクル目) 下段 (50サイクル目) |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1M C_2H_5MgBr テトラヒドロフラン | 125 54 |
| 1M $Mg(ClO_4)_2$ プロピレンカーボネート | 27 0 |

【0041】表8および9から、本発明の電池は、いずれも初期放電容量が125mAh/g以上、50サイクル目の放電容量も100mAh/g以上を有しており、比較例電池に比べてサイクル特性が優れることがわかった。50サイクル後本発明の電池は厚み膨れがほとんど認められなかった。以上のように、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ をアニオン種とする有機マグネシウム化合物を溶解したエステル系、アミン系、アミド系、ニトリル系、イオウ系、鎖状エーテル系電解液を用いることで、3V以上の電圧領域においても優れたサイクル特性を有することがわかった。これは、アニオン種に ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ を用いることで、一層電解液の安定性が増したことが原因であると

考えられる。

【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、ハロゲン含有有機マグネシウムを溶解したエステル系、アミン系、アミド系、ニトリル系、硫黄系、鎖状エーテル系溶媒、またはそれらと環状エーテル系溶媒との混合溶媒、さらに ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ から選択されるいずれか1種をアニオン種とするハロゲン含有有機マグネシウムを溶解した電解液を用いることで、より高エネルギー密度でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

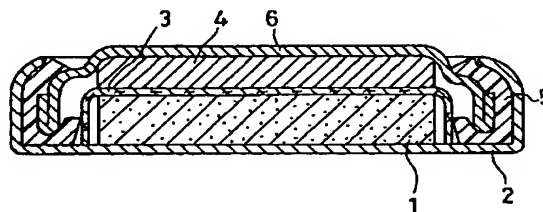
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において作製したコイン電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属Mg
- 5 ガスケット
- 6 封口板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 神原 輝壽
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松田 宏夢
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK05 AL02
AL06 AL07 AL11 AM02 AM03
AM04 AM07 BJ03 HJ00 HJ02